



17th INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE

Hi-tech casting solution and knowledge based engineering

Opatija, May 16th-18th, 2018

COMPARISON OF PHOTOCATALYST PREPARATION BY TiO₂ DEPOSITION ON A SUPPORT USING DIFFERENT METHODS

USPOREDBA PRIPRAVE FOTOKATALIZATORA NANOŠENJEM TiO₂ NA NOSAČ RAZLIČITIM METODAMA

Igor Jajčinović¹, Matija Borošić¹, Ivan Brnardić¹, Ivana Grčić², Stanislav Kurajica³

¹ University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Sisak, Croatia

² University of Zagreb Faculty of Geotechnical Engineering, Varaždin, Croatia

³ University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, Croatia

Oral presentation

Original scientific paper

Abstract

The issue of water protection has long been one of the most important environmental issues. When it comes to the micropollutants, one of the greatest problems is pharmaceuticals. Their detection is not only a consequence of the development of analytical methods but also of the massive use of pharmaceuticals and their increasing concentration in the environment. In this paper, advanced photocatalysts were prepared and characterized by two different processes of titanium dioxide immobilization (TiO₂) on the support through sol-gel method. Immobilization was performed by the classical and microwave-assisted drying, and the catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion X-ray spectrometry (EDS) and X-ray diffraction analysis (XRD). The photocatalyst activity was tested through the photocatalytic degradation of salicylic acid (SA) in the pilot reactor, monitoring the degradation by the UV-vis spectrometry.

Key words: *titanium dioxide, immobilization, sol-gel, photocatalysis.*

*Corresponding author (e-mail address): jajcinovic@simet.hr

Sažetak

Problematika zaštita voda već dugo je jedna od najvažnijih tema zaštite okoliša. Kada se govori o mikroonečišćenjima u vodi jedan od najvećih problema su farmaceutici. Utvrđivanje njihove prisutnosti nije samo posljedica razvoja analitičkih metoda nego i masovne uporabe farmaceutika te njihove sve veće koncentracije u okolišu. U ovom radu su pripremljeni i karakterizirani napredni fotokatalizaori dobiveni kroz dva različita postupka imobilizacije titanijeva dioksida (TiO₂) na nosač sol-gel metodom. Imobilizacija je provedena klasičnim i mikrovalnim sušenjem te su katalizatori karakterizirani pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), energijsko disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS) i rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD). Aktivnost

fotokatalizatora je ispitana kroz sposobnost fotokatalitičke razgradnjom salicilne kiseline (SA) u pilot reaktoru, čija je razgradnja praćena UV-VIS spektrometrom.

Ključne riječi: titan dioksid, imobilizacija, sol-gel, fotokataliza.

UVOD

Onečišćenje okoliša i njegovo uništavanje je veoma ozbiljan problem s kojim se suoćava današnji ćovjek [1,2]. Veliki problem u zaštiti okoliša su onečišćenje voda i vodenih tokova. Ovim problemom znanost se već dugo bavi, ali konstantno se pokušava inovativnim i poboljšanim metodama podići proćišćavanje voda na novu razinu. Uz pitke vode proćišćavaju se industrijske otpadne vode, napojne vode za termoelektrane, rashladne vode za industrijska postrojenja i komunalne otpadne vode.

Brzi razvoj industrije, poljoprivrede i rasta broja stanovništva uzrokuje smanjenje kvalitete vode odnosno njezino onečišćenje. Onečišćenje vode uzrokuje neravnotežu u okolišu koja se oćituje na ljudsko zdravlje, nedostatke vode, na cijenu vode i slićno [3]. Pojava mikroonećišćujućih tvari u proćišćenim otpadnim vodama te vodama za piće potaknula je znanstvenu zajednicu da usmjeri svoj rad prema pronalasku rješena uklanjanja istih. U mikroonećišćujuće tvari se ubrajaju humani i veterinarski lijekovi (farmaceutici), kemikalije iz industrije te pesticidi koji uslijed kontinuiranih proizvodnih procesa stalno pronalaze svoje mjesto u okolišu. Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava mnoge od tih supstanci ili njihovih bioaktivnih metabolita mogu završiti u vodama gdje akumulacijom izazivaju neželjene ućinke kod kopnenih ili vodenih organizama [4,5].

Važnost problema prisutnosti mikrooneišćenja u vodenim tokovima lako je vidljiva kad se pogledaju „farmaceutski profili“ voda koji pokazuju da u jednoj litri otpadne vode može biti do više desetaka mikrograma farmaceutika što je zabrinjavajuće jer su lijekovi dizajnirani da budu ućinkoviti pri malim koncentracijama [6]. Trenutno se na industrijskoj razini u svijetu koriste dva postupka proćišćavanja voda od mikroonećišćujućih tvari, adsorpcija na aktivni ugljen i ozonacija. S obzirom na skupoću navedenih postupaka znanstvenici rade na pronalasku jeftinijih rješena, a jedno od njih je napredni oksidacijski postupak, fotokataliza gdje dolazi do potpune razgradnje onečišćenja (mineralizacije). U tu svrhu koriste se fotokatalizatori, a jedan od njih je titanijev dioksid (TiO_2) [7]. TiO_2 je najćešće korišteni fotokatalizator zbog njegove niske cijene, kemijske i termićke stabilnosti, niske toksićnosti te relativno visoke katalitićke aktivnosti [8,9]. UV/ TiO_2 zraćenjem fotokatalizatora TiO_2 nastaju hidroksilni radikali, $\bullet\text{OH}$ [10] koji kao neselektivni oksidansi svojim oksidacijskim potencijalom gotovo potpuno pretvaraju organsku tvar u vodu i CO_2 , to jest uzrokuju mineralizaciju vode [11,12]. Zahvaljujući ovoj ćinjenici, TiO_2 fotokataliza je u novije vrijeme našla primjenu u obradi otpadnih voda pri ćemu površina prekrivena TiO_2 ostaje ćista nakon UV ozraćivanja [13,14]. Iako se TiO_2 najćešće koristi u suspendiranom obliku, imobilizacija katalizatora smatra se korisnijom zbog lakšeg uklanjanja TiO_2 iz sustava i mogućnosti višekratnog korišćenja imobiliziranog katalizatora [15]. Ideja o imobilizaciji fotokatalizatora na inertni nosać privukla je pažnju zbog mogućnosti smanjenja troškova u separacijskim procesima nakon fotokatalize. Kolićina fotokatalizatora korišćena u imobiliziranom stanju znaćajno je manja u odnosu na fotokatalizator korišćen u suspenziji što iziskuje izradu posebnih oblika reaktora.

Imobilizacija TiO_2 je do sada postignuta na različitim nosačima uključujući staklo, silikagel, metal, keramiku, polimere, aktivni ugljen i itd. [16,17]. Za industrijsku primjenu, od fotokatalizatora se očekuje mogućnost recikliranja i upotreba u više ciklusa što se postiže kemijskim vezanjem TiO_2 na nosač. Stoga, kako učinkovito imobilizirati TiO_2 putem kemijske veze te zadržati visoku fotokatalitičku aktivnost u upotrebi za više ciklusa postalo je predmet mnogih istraživanja. Kao jedan od načina imobilizacije TiO_2 na nosač ističe se sol-gel metoda [18,19,20].

Cilj ovog rada je usporediti dva različita načina pripreme fotokatalizatora imobilizacijom TiO_2 na nosač sol-gel metodom uporabom klasičnog ili mikrovalnog sušenja. Nakon pripreme fotokatalizatori su vagani, karakterizirani te su ispitana njihova fotokatalitička svojstva.

MATERIJALI I METODE

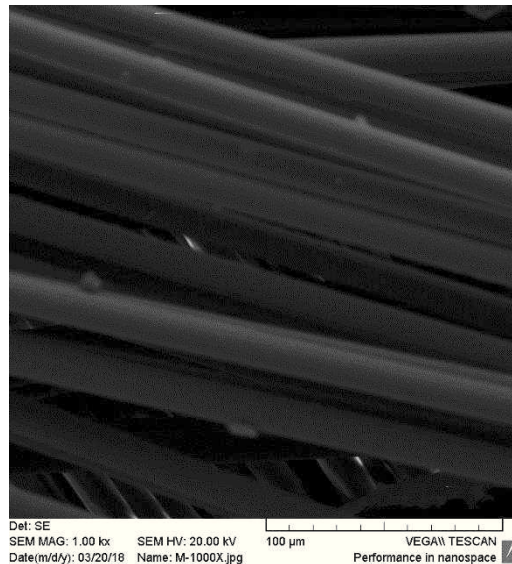
Za pripremu imobiliziranog sloja korišten je TiO_2 (Aeroxide[®] P25, Evonik, Njemačka) nanošenjem na staklenu mrežicu (CM 300/300, $\rho = 610 \text{ g/m}^2$) sol-gel metodom. Staklene mrežice su izrezane na dimenziju rektora i izvagane. Suspenzija iz koje se nanosi TiO_2 na staklenu mrežicu pripravljena je miješanjem TiO_2 s destiliranom vodom i etanolom (voda:etanol = 1:1) na magnetskoj miješalici. pH vrijednosti suspenzije podešavana je dodavanjem octene kiseline uz miješanje do pH 1,5-2. Nakon postizanja željene pH vrijednost, nastavilo je miješanje suspenzije u periodu od 15 minuta, nakon čega je provedena homogenizacija ultrazvukom u trajanju od 3 minute (ultrazvučna kupelj snage 120 W, frekvencija 40 kHz). Slijedilo je dodavanje tetraetoksisilana (TEOS, VWR Cemical, SAD) i dalje miješanje u periodu od 60 minuta pri temperaturi od 50°C. U tako priređenu suspenziju uranjane su staklene mrežice te su sušene. Sušenje se provodilo na dva načina; u sušioniku na 70°C 30 minuta i u komercijalnoj mikrovalnoj pećnici pri snazi 900 W 3 minute. Postupak uranjanja i sušenja mrežica ponavljan je 5 puta. Priređene mrežice su ostavljene na zraku 7 dana, nakon čega su ispirane destiliranom vodom, osušene i izvagane kako bi se odredila masa nanosenog sloja. Čiste mrežice i mrežice s TiO_2 dobivene opisanim postupkom snimane su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM, TESCAN VEGA 5136MM) opremljenim detektorom za energijsku disperzivnu rendgensku spektroskopiju (EDS) sa svrhom ispitivanja kemijskog sastava. Mrežice za SEM/EDS analizu su prethodno učvršćene na nosač pomoću dvostrane samoljepljive vodljive ugljikove trake te naparene slojem zlata-platine. Utjecaj sušenja na kristalnu strukturu TiO_2 je ispitan rendgenskom difrakcijskom analizom (Shimadzu XRD 6000 difraktometar). Fotokatalitička svojstva katalizatora su ispitana kroz razgradnju salicilne kiseline (SA, Kemika, Hrvatska) u pripremljenoj 0,2 mmol/dm³ modelnoj otopini. Za praćenje reakcije fotokatalitičke razgradnje korišten je UV-VIS spektrofotometar (Perkin Elmer LAMBDA 35, 200-700 nm uz brzinu snimanja od 480 nm/min). Ispitivanja fotokatalitičkih svojstava provodila su se u šaržnom pilot fotoreaktoru pravokutne geometrije (dimenzija 4,5 x 17,5 cm) uz recirkulaciju pomoću peristaltičkih pumpi s protokom od 48 cm³/min. Izvor simuliranog sunčevog zračenja (UV-B 2%/13 W) postavljen je 7 cm iznad površine reakcijske otopine te je natkriven sjenilom/reflektivnom površinom od Al-lima s ciljem ravnomjernog osvjetljavanja reaktorskog prostora.

Mrežica s imobiliziranim fotokatalizatorom postavljena je na dno reaktora te je dodana modelna otopina SA 100 cm³. Na početku postupka uzet je uzorak SA 2 cm³ nakon čega je reaktor ostavljen u mraku 30 minuta te je ponovljeno uzimanje uzorka. Po završetku faze u mraku uključen je izvor simuliranog sunčevog zračenja te su uzorci uzimani periodički 15, 30,

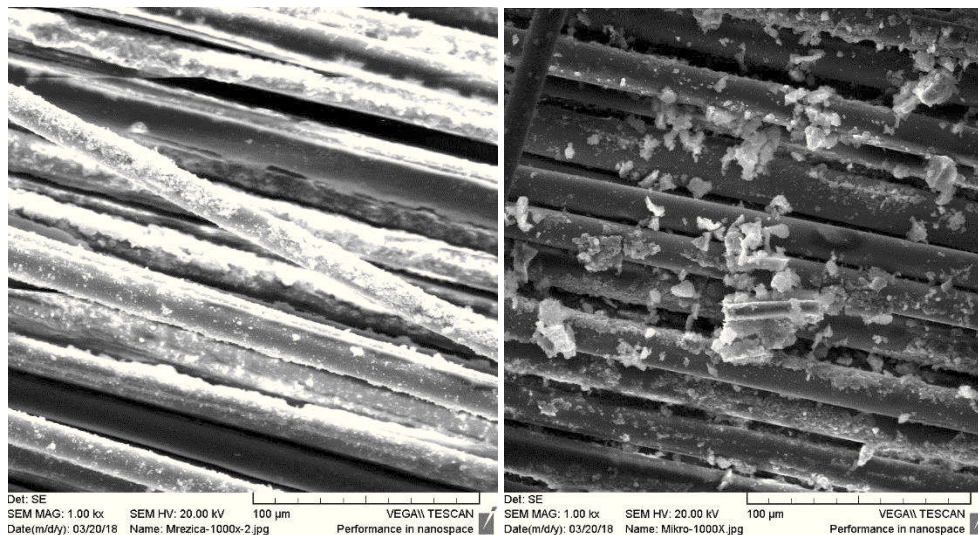
60, 90, 120 i 150 minuta. Isto tako provela su se ispitivanja slijepe probe bez katalizatora, odnosno utjecaja svjetlosnog zračenja na potencijalnu fotolizu salicilne kiseline.

REZULTATI I RASPRAVA

Kako bi se dokazala prisutnost TiO_2 na površini staklenih mrežica uzorci su snimani SEM-om (slika 1).



(a)



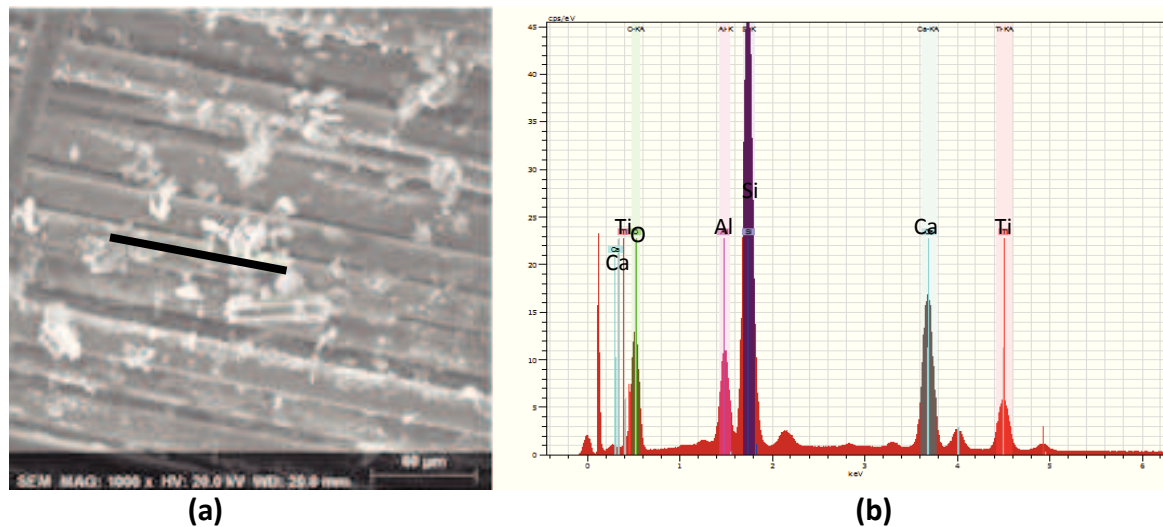
(b)

(c)

Slika 1. SEM snimke staklenih mrežica: (a) bez TiO_2 , (b) s TiO_2 sušene klasičnim načinom, (c) s TiO_2 sušene mikrovalovima

Usporedbom slika 1a, 1b i 1c može se zaključiti da je došlo do vezanja fotokatalizatora TiO_2 na staklene mrežice te je uočena i razlika u veličini vezanih čestica. Čestice većih dimenzija vezane na staklena vlakna su nastale prilikom primjene mikrovalnog sušenja.

Pomoću EDS analize utvrđena je prisutnost TiO_2 na nosaču nakon imobilizacije. Primjer rezultata EDS analize za imobilizaciju provedenu uz pomoć mikrovalnog sušenja prikazan je na slici 2, gdje je crnom crtom označeno područje provedene analize.



Slika 2. SEM/EDS analiza: (a) SEM slika područja provedene EDS analize, (b) EDS rezultati

Mase mrežica prije i nakon nanošenja TiO_2 su dane u tablici 1 te je masa imobiliziranog TiO_2 izračunata stehiometrijski iz mase nanesenog sloja.

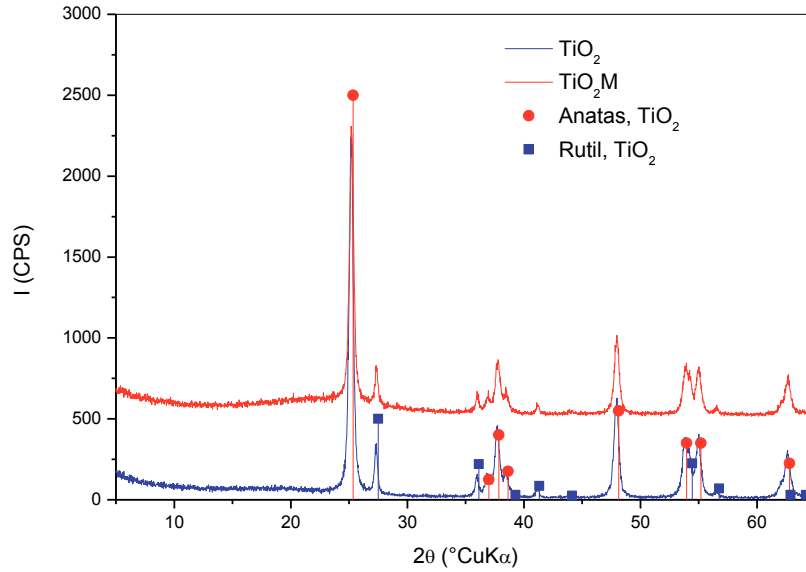
Tablica 1. Mase staklenih mrežica prije i nakon nanošenja TiO_2

-	m (staklene mrežice), g	m (staklena mrežica + TiO_2), g	m (nanesenog sloja), g	$m_{\text{stehiometrijski}} (\text{TiO}_2 \text{ na mrežici}), \text{g}$
m_K	7,5953	7,9781	0,3828	0,2647
m_M	8,4088	8,9649	0,5561	0,3845

m_K – mrežica sušena klasičnim načinom; m_M – mrežica sušena pomoću mikrovalova

Iz tablice 1 se vidi da je masa imobiliziranog sloja kod mikrovalnog sušenja za oko 30 % veća u usporedbi s masom dobivenom klasičnim sušenjem.

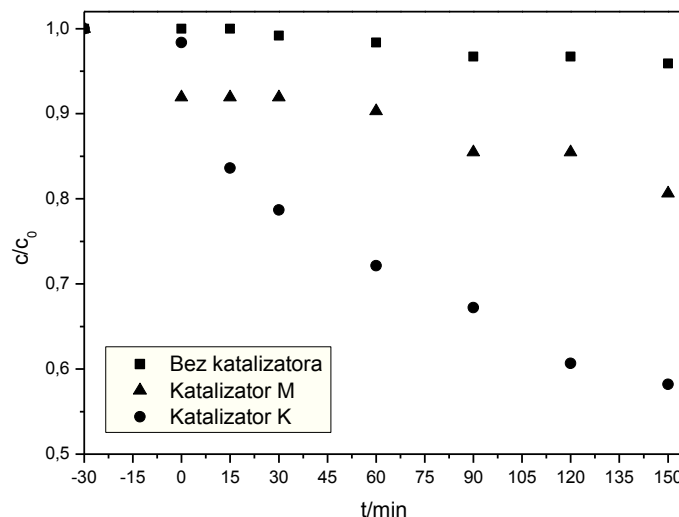
Utjecaj mikrovalnog sušenja na TiO_2 ispitan je rendgenskom difrakcijskom analizom te su rezultati prikazani na slici 3 gdje su upoređeni difraktogrami TiO_2 P25 i TiO_2 nanesenog pomoću silana na nosač sušenog mikrovalovima.



Slika 3. Difraktogrami TiO_2 i silanom vezanim TiO_2 M uz sušenje mikrovalovima

Na temelju lokalnog porasta bazne linije primjetnog na difraktogramu uzorka nanesenog pomoću silana može se zaključiti da je u uzorku prisutna amorfna faza nastala hidrolizom TEOS-a. Prisutnost ove faze smanjuje relativni udio anatasa i rutila te utječe na smanjenje specifične površine. Zajedno sa slikama dobivenih SEM analizom kroz usporedbu slika 1b i 1c dolazimo do istog zaključka.

Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih fotokatalizatora su provedena u šaržnom reaktoru gdje je praćena razgradnja salicilne kiseline. Na slici 4 su uspoređeni rezultati fotokatalize bez i s fotokatalizatorima dobivenih klasičnim (K) i mikrovalnim (M) sušenjem.



Slika 4. Fotokatalitička razgradnja SA bez katalizatora te katalizatorom K i M

Usporedbom rezultata fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline zaključuje se da je najbolji rezultat postignut prilikom upotrebe fotokatalizatora pripremljenog klasičnim sušenjem. Kao što je i očekivano razgradnja salicilne kiseline pod utjecajem svjetla bez prisutnosti

fotokatalizatora je gotovo zanemariva. Slabiji rezultati dobiveni za fotokatalizator pripravljen mikrovalnim sušenjem su u korelaciji s rezultatima dobivenih SEM i XRD analizom.

ZAKLJUČAK

U radu je provedena imobilizacija TiO_2 na nosač sol-gel metodom kroz dva različita načina, upotrebom klasičnog i mikrovalnog sušenja. Nakon imobilizacije fotokatalizatora provedena je karakterizacija i ispitana su fotokatalitička svojstva. SEM i EDS analizom dokazana je prisutnost TiO_2 na staklenim mrežicama, te je vidljivo da su kod mikrovalnog sušenja čestice TiO_2 nešto veće nego kod klasičnog sušenja. Usporedbom masa imobiliziranog sloja vidimo da je kod mikrovalnog sušenja oko 30 % veća masa imobiliziranog sloja što rezultira i većom masom TiO_2 . Veća masa TiO_2 trebala bi rezultirati s boljim fotokatalitičkim svojstvima, no utvrđeno je upravo suprotno što može biti rezultat mikrovalnog sušenja. Ta hipoteza je potvrđena rendgenskom difrakcijskom analizom, a rezultati su u korelaciji s rezultatima dobivenim elektronskom mikroskopijom.

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da je uporaba klasičnog sušenja za pripremu imobilizirano fotokatalizatora sol-gel metodom bolja od uporabe mikrovalova. Uporaba mikrovalova rezultira većom masom TiO_2 , ubrzava proces pripreme fotokatalizatora što rezultira uštedom energije i vremena, ali narušava fotokatalitička svojstva. Daljnja istraživanja će biti usmjerena prema pronalaženju načina uporabe mikrovalova kroz smanjenje snage i pronalaženje optimalnog vremena za mikrovalno sušenje.

LITERATURA

- [1] N. Khalid, A. Majid, M. Bilal Tahir, N. A. Niaz, S. Khalid, Carbonaceous- TiO_2 nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review, *Ceramics International*, 43 (2017) 14552-14571.
- [2] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, Understanding TiO_2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9919-9986.
- [3] N. Emmanuel, D. Duranoğlu, B. C. Beniamin, New Challenges Of Water Pollution In Europe And Their Socioeconomical, *Economic Science Series*, 25 (2016) 67-74.
- [4] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X. C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of The Total Environment*, 474 (2014) 619-641.
- [5] P. M. Thomas, D. G. Foster, Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (2005) 25-30.
- [6] V. Vrček, Farmakoekologija – okolišna sudbina lijekova, *Kem. Ind.*, 66 (2017) 3-4, 135-144.
- [7] J. Altmann, A. S. Ruhl, F. Zietzschmann, M. Jekel, Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment, *Water Research*, 55 (2014) 185-193.

- [8] B. Plavac, I. Grčić, I. Brnardić, V. Grozdanić, S. Papić, Kinetic study of salicylic acid photocatalytic degradation using sol–gel anatase thin film with enhanced long-term activity, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120 (2017) 385-401.
- [9] H. D. Traid, M. L. Vera, A. E. Ares, M. I. Litter, Porous titanium dioxide coatings obtained by anodic oxidation for photocatalytic applications, *Procedia Materials Science*, 9 (2015) 619-626.
- [10] D. Mukherjee, S. Barghi, A. K. Ray, Preparation and Characterization of the TiO₂ Immobilized Polymeric Photocatalyst for Degradation of Aspirin under UV and Solar Light, *Processes*, 2 (2014) 12-23.
- [11] P. R. Gogate, A. B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 501-551.
- [12] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material, *Journal of environmental sciences*, 26 (2014) 2139-2177.
- [13] J. M. Dostanić, Proučavanje fotodegradacije arilazo piridonskih boja, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2012.
- [14] G. Lusvardi, C. Barani, F. Giubertoni, G. Paganelli, Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles for the Reduction of Water Pollutants, *Materials*, 10 (2017) 1208.
- [15] S. Souzanchi, F. Vahabzadeh, S. Fazel, S. N. Hosseini, Performance of an Annular Sieve-Plate Column photoreactor using immobilized TiO₂ on stainless steel support for phenol degradation, *Chemical Engineering Journal*, 223 (2013) 268-276.
- [16] L. Y. Cherif, I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, K. Madi, N. Benmehdi, F. Fourcade, A. Amrane, Heat Attachment Method for the Immobilization of TiO₂ on Glass Plates: Application to Photodegradation of Basic Yellow Dye and Optimization of Operating Parameters Using Response Surface Methodology *Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 3813-3819.
- [17] D. Mukherjee, S. Barghi, A. K. Ray, Preparation and Characterization of the TiO₂ Immobilized Polymeric Photocatalyst for Degradation of Aspirin under UV and Solar Light, *Processes*, 2 (2014) 12-23.
- [18] I. Ivanova, J. Schneider, H. Gutzmann, J. O. Kliemann, F. Gärtner, T. Klassen, D. Bahnemann, C. B. Mendivea, Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates *Catalysis Today*, 209 (2013) 84-90.
- [19] Z. Essalhi, B. Hartiti, A. Lfakir, M. Siadat, P. Thevenin, Optical properties of TiO₂ thin films prepared by Sol Gel method *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (2016) 1328-1333.
- [20] Q. Yin, J. Xiang, X. Wang, X. Guo, T. Zhang, Preparation of highly crystalline mesoporous TiO₂ by sol–gel method combined with two-step calcining process *Journal of Experimental Nanoscience*, 11 (2016) 1127-1137.